

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08092591 A**

(43) Date of publication of application: **09 . 04 . 96**

(51) Int. Cl

**C11D 1/72
C11D 3/08
C11D 3/37**

(21) Application number: **06227970**

(22) Date of filing: **22 . 09 . 94**

(71) Applicant: **KAO CORP**

(72) Inventor: **HASUMI MOTOMITSU
SAKAMOTO YUICHI
KOYAMA YOKO
OGURISU HIROSHI
TAMURA SHIGERU**

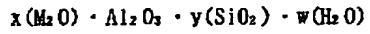
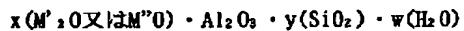
**(54) NONIONIC POWDERLY DETERGENT
COMPOSITION**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composition comprising a nonionic surfactant having a specific melting point, an aluminosilicate salt and a specific water-soluble copolymer, excellent in the solubility and dispersibility of detergent particles, and consequently capable of preventing the deterioration of the washing force.

CONSTITUTION: This composition comprises (A) 12-35wt.% of a nonionic surfactant having a melting point of $\leq 40^{\circ}\text{C}$, (B) 10-60wt.% of an aluminosilicate salt such as a crystalline aluminosilicate salt of formula I (M' is alkali metal; M'' is alkaline earth metal capable of being exchanged with Ca; x, y, z are molar numbers; x is 0.7-1.5; y is 1.8-6; w is an arbitrary positive number) or an amorphous aluminosilicate salt of formula II (x is 0.7-2.0), and (C) 0.01-5wt.% of the water-soluble copolymer of an olefinic monomer (e.g. maleic anhydride, itaconic anhydride) or its salt (e.g. alkali metal salt, ammonium salt).

COPYRIGHT: (C)1996,JPO



II

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-92591

(43)公開日 平成8年(1996)4月9日

(51)Int.Cl.⁶

C 11 D 1/72
3/08
3/37

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数9 O.L (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平6-227970

(22)出願日

平成6年(1994)9月22日

(71)出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72)発明者 蓮見 基充

和歌山県和歌山市金龍寺丁4-1

(72)発明者 坂本 雄一

和歌山県和歌山市金龍寺丁4-1 花王紀

和寮

(72)発明者 小山 洋子

大阪府岸和田市東ヶ丘町808-738

(72)発明者 小栗須 宏

和歌山県和歌山市西浜1450 花王水軒社宅

(74)代理人 弁理士 古谷 驚 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非イオン性粉末洗浄剤組成物

(57)【要約】

【構成】 (a) 融点が40°C以下の非イオン界面活性剤、
(b) 結晶性アルミノケイ酸塩、非晶質アルミノケイ酸塩等のアルミノケイ酸塩及び(c) オレフィン性単量体と不飽和ジカルボン酸無水物との水溶性共重合体又はその塩を、それぞれ特定割合で含有してなる非イオン性粉末洗浄剤組成物。

【効果】 洗剤粒子の洗濯水に対する溶解性、分散性に優れ、且つ洗浄力にも優れている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 次の成分(a)、(b)、(c)を含有してなる非イオン性粉末洗浄剤組成物。

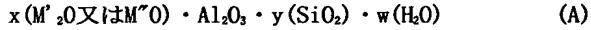
(a) 融点が40°C以下の非イオン界面活性剤 12~35重量%

(b) アルミノケイ酸塩 10~60重量%

(c) オレフィン性単量体と不飽和ジカルボン酸無水物との水溶性共重合体又はその塩 0.01~5重量%

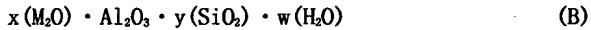
【請求項2】 (b) 成分のアルミノケイ酸塩が、次式で示される結晶性あるいは非結晶性のアルミノケイ酸塩である請求項1記載の非イオン粉末洗浄剤組成物。

① 次式(A)で示される結晶性アルミノケイ酸塩



{式中、M'はアルカリ金属原子、M''はカルシウムと交換可能なアルカリ土類金属原子、x、y、wは各成分のモル数を表し、xは0.7~1.5、yは1.8~6、wは任意の正数である。}

② 次式(B)で示される非結晶性アルミノケイ酸塩



{式中、Mはナトリウム原子及び/又はカリウム原子を表し、x、y、wは各成分のモル数を表し、xは0.7~2.0、yは1.8~6、wは任意の正数である。}

【請求項3】 式(B)で表される非結晶性アルミノケイ酸塩のJIS K 6220に基づいて測定される吸油能が100 ml/100 g以上であり、該非結晶アルミノケイ酸塩を組成物に少なくとも10重量%含有する請求項2記載の非イオン粉末洗浄剤組成物。

【請求項4】 更に、(d)成分として、シリカから誘導され、JIS K 6220に基づいて測定される吸油能が150 ml/100 g以上の(b)成分以外の非結晶アルミノケイ酸塩を組成物に5~20重量%含有する請求項1~3の何れか1項記載の非イオン粉末洗浄剤組成物。

【請求項5】 (c)成分の水溶性共重合体がアルカリ金属塩又はアンモニウム塩である請求項1~4の何れか1項記載の非イオン粉末洗浄剤組成物。

【請求項6】 (c)成分の不飽和ジカルボン酸無水物が、無水マレイン酸又は無水イタコン酸である請求項1~5の何れか1項記載の非イオン粉末洗浄剤組成物。

【請求項7】 (c)成分のオレフィン性単量体がペンテン又はヘキセンである請求項1~6の何れか1項記載の非イオン粉末洗浄剤組成物。

【請求項8】 (c)成分の水溶性共重合体の平均分子量が500~10000である請求項1~7の何れか1項記載の非イオン粉末洗浄剤組成物。

【請求項9】 (c)成分の水溶性共重合体が、該(c)成分を含有する噴霧乾燥粒子として配合される請求項1~8の何れか1項記載の非イオン粉末洗浄剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は洗浄剤組成物に関する。

さらに詳しくは非イオン界面活性剤が主基剤の粉末洗浄剤組成物、特に洗剤粒子の溶解、分散性に優れた非イオン界面活性剤が主基剤の粉末洗浄剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】非イオン界面活性剤は、耐硬水性が良好であるうえ、洗浄力、油性汚れ分散力が際だっており、かつ生分解性が非常に良好であるなどの特長を有しており、洗浄用界面活性剤として重要視されている。しかしながら、通常、洗浄用に用いられる非イオン界面活性剤は、常温で液体のものが多いため、液体状態のまま多量に粉末洗剤に配合した場合、経日により非イオン界面活性剤が徐々にしみだして紙製容器の内面にしみこんだり、粉末洗剤の流動性が著しく損なわれたり、さらにはケーキングを起こして洗剤が固まってしまい著しく商品価値を損ねるという問題点を有していることから、通常、非イオン界面活性剤を主基材とする洗浄剤は液状の形態を主であった。特開昭50-119813号公報にはゼオライト、またはゼオライトと水中で過酸化水素を生じる無機過酸化物との混合物上に非イオン界面活性剤を微細に分配した予備混合物

(予備混合物中には4%以下の高分散性珪酸を使用してもよい) 30~100%と噴霧乾燥洗剤0~70%を含有する流動性洗剤が開示されている。特開昭61-89300号公報には水不溶性粉粒体とシリカ粉末とを混合した後、非イオン界面活性剤を噴霧し、ついでゼオライト粉末を添加して造粒物を調整し、この造粒物と陰イオン界面活性剤を含む粒状洗剤を配合した非イオン界面活性剤含有粒状洗剤は流動性が良好でケーキングも防止できることが開示されている。しかしながら、上記記述は陰イオン界面活性剤を主洗浄基剤とする噴霧乾燥洗剤に後配合される非イオン界面活性剤を含有する洗剤添加剤に関する研究を主としており、非イオン界面活性剤を主洗浄基剤とする本洗浄剤については十分な検討がなされていない。

【0003】また、アルミノケイ酸塩、ケイ酸塩のような無機ビルダー又は有機ビルダーは非イオン界面活性剤の吸油量を上げるために噴霧乾燥粒子として用いる場合が多いが、これら噴霧乾燥に非イオン界面活性剤を吸着させた場合、消費者レベルでの様々な使用条件には溶解、分散が十分になされず、粒子が凝集体を形成したままとなる。噴霧乾燥粒子が十分に溶解、分散しなかった場合、洗剤粒子が洗浄後の被洗浄物に付着し易くなることや、洗濯排水に分散していない洗剤粒子が流れ出す等の問題が発生するばかりでなく、ビルダーの分散不足によるキレート能の低下から洗浄力の低下を招くという問題が発生する。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、非イオン界面活性剤を主洗浄基剤とする洗浄剤について検討を行い、特に上記問題点を鋭意検討した結果、アルミノケイ酸塩及びオレフィン性単量体と不飽和ジカルボン酸無水

物との水溶性共重合体を使用することにより、洗剤粒子の溶解性、分散性に優れ、その結果、洗浄力の低下を防止できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】即ち、本発明は、次の成分(a)、(b)、(c)を含有してなる非イオン性粉末洗浄剤組成物を提供するものである。

(a) 融点が40℃以下の非イオン界面活性剤 12~35重量%

(b) アルミニノケイ酸塩 10~60重量%

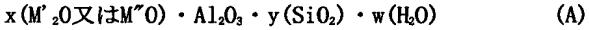
(c) オレフィン性単量体と不飽和ジカルボン酸無水物との水溶性共重合体又はその塩 0.01~5重量%。

【0006】本発明の(a)成分である非イオン界面活性剤としては、融点が40℃以下、すなわち40℃で液状又はスラリー状であるものが本発明の効果を得る上で好ましい。(a)成分の具体例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、高級脂肪酸アルカノールアミド、アルキルグルコシド、アルキルアミンオキサイド等が挙げられる。そのうち、主非イオン界面活性剤として炭素数10~15、好ましくは12~14の直鎖または、分岐鎖、1級または2級のアルコールのエチレンオキサイド平均付加モル数5~15、好ましくは6~12、さらに好ましくは6~10のポリオキシエチレンアルキルエーテルを使用するのが望ましい。(a)成分は、全組成物中に12~35重量%、好ましくは15~30重量%配合される。

(a)成分の配合量が12重量%未満では洗浄性が低く、また35重量%を超えると溶解性が低下する。

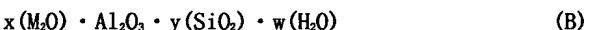
【0007】本発明の(b)成分であるアルミニノケイ酸塩は、次式で示されるような結晶性あるいは非結晶性アルミニノケイ酸塩である。

① 次式(A)で示される結晶性アルミニノケイ酸塩



{式中、M'はアルカリ金属原子、M''はカルシウムと交換可能なアルカリ土類金属原子、x、y、wは各成分のモル数を表し、xは0.7~1.5、yは1.8~6、wは任意の正数である。}

② 次式(B)で示される非結晶性アルミニノケイ酸塩



{式中、Mはナトリウム原子及び/又はカリウム原子を表し、x、y、wは各成分のモル数を表し、xは0.7~2.0、yは1.8~6、wは任意の正数である。}

本発明による組成物中の(b)成分の含有量は10~60重量%である。(b)成分の配合量が10重量%未満であると洗浄力が低く、また60重量%を超えるとすぎ性が低下する。

【0008】本発明では特に、上記(B)で示される非結晶アルミニノケイ酸塩のうち、JIS K6220に基づいて測定される吸油能が100ml/100g以上の非結晶アルミニノケイ酸塩を使用することにより、噴霧乾燥粒子の吸油能への依存が少なくなるため粉末物性が向上する上、すぎ性も優れたものになるため好ましい。このような吸油能が100ml/100g以上の非結晶アルミニノケイ酸塩は、組成物中に少なくとも10重量%以上配合することが好ましい。

【0009】本発明の(c)成分である水溶性共重合体の出発物質として用いられるオレフィン性単量体としては、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン等のアルケン類、ブタジエン等のジエン類であり、これらの混合物も使用できる。特にペンテン、ヘキセンが好ましい。また、本発明の水溶性共重合体の出発物質として用いられる不飽和ジカルボン酸無水物としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸等を挙げることができる。本発明の水溶性共重合体の平均分子量は、蒸気圧平衡法による分子量測定で300~30000の範囲である。好ましくは、500~10000の範囲である。重合後、無水マレイン酸他はジカルボン酸となるが、かかる水溶性共重合体はその塩を使用することもでき、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩が好ましいが、一部アルカリ土類金属塩としてもよく、未中和部分を残してもよい。(c)成分は、全組成物中に0.01~5重量%配合される。(c)成分は、(c)成分及びその他の任意成分等を含有する噴霧乾燥粒子として本発明の組成物に配合されるのが好ましい。

【0010】なお、本発明においては、(b)成分として上記に示した一般式(B)の如き吸油性のアルミニノケイ酸塩を使用しない場合には、(d)成分として、シリカから誘導され、JIS K 6220に基づいて測定される吸油能が150ml/100g以上、好ましくは200ml/100g以上の(b)成分以外の非結晶アルミニノケイ酸塩からなる吸油性担体を配合してもよく、それにより本発明の効果を損なうことなく、しみ出しの少ない粉末物性の優れた非イオン粉末洗浄剤を得ることができる。このような吸油性担体は、トクシール〔徳山曹達(株)〕やニップシール〔日本シリカ(株)〕等の商品名で一般に市販されている。吸油性担体は、全組成物中に5~20重量%配合が可能である。

【0011】また、本発明の非イオン性粉末洗浄剤組成物には、上記(a)~(c)の必須成分及び場合によって配合される(d)成分に加え、下記の各種界面活性剤を併用することができる。陰イオン界面活性剤としては、脂肪酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルまたはアルケニルエーテル硫酸塩、アルキルまたはアルケニル硫酸塩、α-オレフィンスルホン酸塩、α-スルホ脂肪酸塩またはエステル塩、アルキルまたはアルケニルエーテルカルボン酸塩、アミノ酸型界面活性剤、N-アシル

アミノ酸型界面活性剤、アルキルまたはアルケニル磷酸エステルまたはその塩等が例示される。両性界面活性剤としては、カルボキシ型またはスルホベタイン型等の両性界面活性剤が、カチオン型界面活性剤としては第4アンモニウム塩等が例示される。

【0012】その他、本発明の非イオン性粉末洗浄剤組成物には慣用の補助添加剤、例えば、トリポリ磷酸塩、ピロ磷酸塩等の磷酸塩、アミノトリ（メチレンホスホン酸）、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸、エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）、ジェチレントリアミンペント（メチレンホスホン酸）、及びそれらの塩、2-ホスホノブタン-1,2-ジカルボン酸等のホスホノカルボン酸の塩、アスパラギン酸、グルタミン酸等のアミノ酸の塩、ニトリロ3酢酸塩、エチレンジアミン4酢酸塩等のアミノポリ酢酸塩、ポリアクリル酸、アクリル酸/マレイン酸共重合体、ポリアコニット酸等の高分子電解質、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等の非解離高分子、二価金属イオン捕捉剤、ケイ酸塩、炭酸塩、亜硫酸塩、硫酸塩等のアルカリ剤あるいは無機電解質、特開昭60-227895号公報記載の層状ケイ酸塩、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース等の再汚染防止剤、セルラーーゼ、プロテアーゼ、リバーゼ、アミラーゼ等の酵素、パラトルエンスルホン酸塩、スルホコハク酸塩、タルク、カルシウム塩、シリケート等のケーリング防止剤、第3ブチルヒドロキシトルエン、ジスチレン化クレゾール等の酸化防止剤、蛍光染料、青味付剤、香料等を配合してもよい。漂白洗浄剤とする場合には、過炭酸ナトリウム、過ほう酸ナトリウムの1または4水和物、及び有機過酸化物などの漂白剤、ケイ酸マグネシウム、メタほう酸ナトリウムなどの過酸化物の安定化剤、漂白活性剤などを配合できる。これらについては特に限定されず、目的に応じた配合がなされてよい。

【0013】

【実施例】以下実施例にて本発明を更に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0014】実施例1～7及び比較例1～2

表1に示す噴霧乾燥粒子、及び粉末原料（ゼオライトAのうち5重量%分、吸油性担体、炭酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、蛍光染料）をバッチャニーダー（PNV—*40

*1、イリエ商会）に入れ、表1に示す液状または半液状ノニオン界面活性剤を徐々に導入し、ついで残りのゼオライトA（3重量%分）及び酵素を加えて混合し、表1に示す組成の最終洗剤製品を得た。

【0015】また、本実施例に用いたオレフィン性単量体と不飽和ジカルボン酸無水物との水溶性共重合体を表2に示すが、何れもオレフィン性単量体と不飽和ジカルボン酸無水物をベンゼン溶媒中で、重合開始剤として過酸化ベンゾイルを用いて重合せしめ、ベンゼン抽出後、苛性アルカリ液で中和し目的物を得たものである。

【0016】上記によって得られた洗剤について、その溶解性（分散性）と洗浄力を以下の方法で評価した。

【0017】(1) 溶解性（分散性）は、5℃、20℃、35℃の水道水1リットルに洗剤を0.1%となるように溶解し、10分攪拌後、200メッシュの篩に洗剤分散液を通過させ、メッシュ上の不通過分の重量を測定し、溶解した洗剤当たりの重量%で表した。

【0018】(2) 洗浄力は、10cm×10cmの木綿布に下記組成の油脂と微量のカーボンブラック（25g/1000g）で汚染して調整した人工汚染布を用いて評価した。

・人工汚染布の組成

綿実油	60重量%
コレステロール	10重量%
オレイン酸	10重量%
パルミチン酸	10重量%
液体及び固形パラフィン	10重量%

洗浄は2槽式洗濯機〔東芝（株）製、銀河〕を使用して、洗濯10分、温度5℃又は20℃、使用水の硬度3°DH（Ca/Mg=3/1）、流水すぎ8分、洗剤濃度0.1%で行った。原布及び洗浄前後の汚染布の550μmにおける反射率を自己色彩計（島津製作所製）にて測定し、次式によって洗浄率D（%）を算出した。その結果をあわせて示す。

$$D = (L_2 - L_1) / (L_0 - L_1) \times 100$$

L₀: 原布の反射率

L₁: 洗浄前の汚染布の反射率

L₂: 洗浄後の汚染布の反射率

【0019】

【表1】

	成 分 組 成	配 合 量 (重量%)
噴 霧 乾 燥 粒 子	ゼオライトA [(b) 成分]	12
	オレフィン／不飽和ジカルボン酸無水物共重合体 [(c) 成分・表2参照]	0.5～4.5 (表2参照)
	硫酸ナトリウム	10
(a) 成分	ポリオキシエチレンアルキルエーテル (平均アルキル鎖長 12.8, エチレンオキサイド平均付加モル数 8.5, 融点 40°C以下)	23
(b) 成分	ゼオライトA	8
その他	吸油性担体*1 (非晶質アルミニケイ酸塩)	12
	炭酸ナトリウム	バランス
	亜硫酸ナトリウム	1.0
	D M 型 蛍光染料 [住友化学(株)]	0.5
	酵素：アルカリ性プロテアーゼ	0.5
	アルカリ性セルラーゼ	1.2
	リバーゼ	0.1
	水 分	2
	合 計	100

【0020】*1；非晶質アルミニケイ酸塩は以下のように製造されたものである。アルミン酸ナトリウム水溶液 [Na₂O : Al₂O₃ = 20.3 : 28.2 (重量比) のアルミニン酸ナトリウム 100重量部に更にイオン交換水を2000重量部加えて調整したもの] 800 重量部に3号水ガラス溶液 (市販水ガラス 100重量部を加えて調整したもの) 100 重量部を20分で滴下し、60°Cで20分間加熱処理を行い、濾過、洗浄した。得られた湿潤ケーキを解碎機で微粉化*

* し、非結晶性アルミニケイ酸塩を得た。得られた非結晶性アルミニケイ酸塩の組成は、原子吸光およびプラズマ発光分析の結果、Al₂O₃=27.2重量%、SiO₂=51.2重量%、Na₂O=21.6重量%であった。また、吸油能は195 ml /100 g であった。

【0021】

【表2】

		実施例							比較例	
		1	2	3	4	5	6	7	1	2
(c) 成分	ペンテン／無水マレイン酸Na Mw 6000	0.5	2.0	4.5					0	10.0
	ヘキセン／無水マレイン酸Na Mw 6000				0.5	4.0			0	
	ペンテン／無水イソコソ酸Na Mw 8000						2.0	4.0	0	
溶解性 (%)	5℃	97.6	96.9	97.2	96.2	97.0	96.8	96.8	90.5	88.6
	20℃	98.5	98.0	97.3	98.2	97.9	98.9	97.4	96.6	95.3
洗浄率 (%)	35℃	99.0	99.5	99.2	99.0	99.8	99.9	99.4	99.3	99.3
	5℃	64.0	66.7	72.3	60.3	76.3	67.7	75.5	59.4	66.7
	20℃	80.2	84.3	86.9	81.6	85.1	84.4	86.4	71.1	82.7

フロントページの続き

(72)発明者 田村 成

和歌山県海南市棕木49-1